10. 63-95439, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED <u>LIGHTFASTNESS</u> OF <u>DYE</u> IMAGE; CHUICHI SUGITA, et al., GOSC 7\*26; //CO7D 211\*14; CO7D 251\*04; CO7D 283\*00; CO7D 295\*08; CO7D 295\*10; CO7C

295\*12; CO7D 295\*14; CO7D 311\*04; CO7D 311\*58; CO7D 319\*18

63-95439

L3: 10 of 14

#### ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled material having excellent anti-discoloring effect and less tendency for changing hue and generating Y-stain and reducing color developing property of a coupler by incorporating a specific compd. to at least one layer of photographic constituting layers.

CONSTITUTION: The titled material is composed of the photographic constituting layers contg. at least one layer of silver halide emulsion layer mounted on a substrate body. In said material, at least one layer of the photographic constituting layers contains the compd. shown by formula I wherein R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl, a heterocyclic ring group, acyl, a hydrocarbon group having cross-linking bond, alkylsulfonyl or

63-95439 L3: 10 of 14

arylsulfonyl group, R.sub.2 is a group capable of substituting to a benzene ring, (m) is an integer of O.approx.4, A is a nonmetal atomic group necessary for forming 5.approx.8 membered ring together with nitrogen atom. Thus, the hue of the titled material is prevented to be a long wavelength, and the generation of the Y-stain and the lowering of the color developing property of the coupler are prevented.

# @ 公開特許公報(A)

昭63 - 95439

MInt Cl.4 G 03 C 7/26 母鸡脱螠

庁内整理番号

母公開 昭和63年(1988) 4月26日

A-6906-2HX

李を請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

の発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

の特 顧 昭61-240228

**29**出 5 昭61(1986)10月10日

杉 H 四条 明 者 真 璽 吉 本 伊 明 者 の発明 者 島田 尚子

勿発 明 者 Ж

コニカ株式会社 の出 頭 人

弁理士 市之瀬 宮夫 30代理人

最終頁に続く

東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

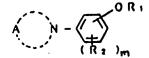
### 1. 飛明の名称

色素画像の光感症性が改定されたハロゲン 化阻罗真理光材料

# 2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも一種のハロゲン化級乳剤 間を含む写真磷成態を有するハロゲン化銀写真感 光材料において、前記写真構成の少なくとも一題 に下記一股式[I]で表わされる化合物を含有す ることを特徴とするハロゲン化観写真感光材料。

# 一段式[]]



〔式巾、Ri はアルキル苗、シクロアルキルは、 アルケニル基、アリール基、投業環幕、アシル基、 有機単化水素量、アルキルスルホニル基又はアリ - ルスルホニル新を表わし、R2 はベンゼン環に 遺後可能な話を表わす。■ は 0 ~ 4 の善致を表わ す。a が2以上のとき、R2 は同一であっても異

なってもよく、R2同志で選を形成してもよい。 R2 は-OR1 と噂を形成してもよい。

Aは窒素菓子とともに5ないし8異雄を形成す るのに必要な非金属原子群を扱わす。〕

#### 3. 発明の詳細な説明

### [産業上の利用分野]

本発明は写真処理して得られる色素画像の光に よる祖色および未発色部の光による変色が防止さ れたハロゲン化盤写真感光材料に関する。

### [発明の背景]

ハロゲン化銀写真感光材料において、カブラー から得られる色素画像は長時間光にさらされたり、 高温高温下に保存されても変数色しないことが望っ まれている。

しかしながら、これらの色素画像の主としてま 外権戦いは可視光線に対する歴史性はいまだ満足 すべき状態にはなく、これらの話性光糖の照射を 受けるとたやすく皮積色することが知られている。 このような欠点を撤去するために延安より提色性 の少ない様々のカプラーを選択して用いたり気外

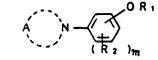
職から色素画像を促進するために無外離吸収剤を 用いる方法、光による磁色を防止する磁色的止剤 を用いる方法あるいはカプラー中に耐光性を付与 する基を導入する方法等が提集されている。

しかしながら、たとえば紫外継帳収別を用いて 色素菌像に満足すべき耐光性を与えるためには、 比較的多量の素外離吸収期を必要とし、この場合、 常外路吸収的自身の著色のために色素画画が著し く汚染されてしまうことが多々あった。又、常外 強吸収剤を用いても可視光線による色素面像の理 色防止にはなんら効果を示さず、常外離吸収期に よる耐光性の肉上にも展界がある。さらにフェノ ール性水酸基あるいは加水分解してフェノール性 水製品を生成する品を育する色素面量凝色防止病 を用いる方法が知られており、特公昭48-31256号、 周48-31625号、四51-30462号、特同昭 49-134326 **身および間 49-134327身公報にはフェノールおよ** びピスフェノール類、米国特許第 3,069,262号明 稲田にはピロガロール、ガーリック数およびその エステル類、米国特許第 2,360,290号および周郭

### [発明の構成]

支持体上に少なくとも一個のハロゲン化機乳剤 理を含む写真構成器を有するハロゲン化機写真感 光材料において、前記写真構成の少なくとも一端 に下記一般式〔Ⅰ〕で表わされる化合物を含有す るハロゲン化機写真感光材料により上記目的を適 成し得ることを見出した。

# 一般式[ ]]



式中、R 1 はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有環境化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R 2 はベンゼン環に置換可能な基を表わす。8 は 0 ~ 4 の強度を表わす。8 が 2 以上のとき、R 2 は同一であっても異

4,015,990号明報書にはαートコフェロール環お よびそのアシル調導体、特公昭52-27534号、特別 昭 52-14751号公報および米国特許第 2,735,765号 明確者にはハイドロキノン誘導体、米国特許第 3 .432.300号、四語 3.574.627号明細音には6-ヒ ドロキシクロマン類、米国特許第 3,573.050号明 着曲には5-ヒドロキシクマリン誘導体および特 公昭49-20977公紀には6、61 - ツヒドロキシー 2. 2′-ピススピロクロマン類等を用いること が差宝されている。また、特殊収 55-6321号公報 にはある種のpーアミノフェノール製導体が知ら れている。これらの化合物は確かに色素の理色や **室色の防止剤としての効果はあるが、その効果が** 小さかったり延色筋止効果はあっても色相を長波 低したり、Y-スティンを発生させたり、またこ れらの化合物が存在することによりカプラーの発 色性が低下するなどの欠点を有していた。

### [発明の目的]

本発明の目的は、優れた雑色防止効果を有し、色相の変化や、Y~ステインを発生させたり、カ

なってもよく、 $R_2$  周志で度を形成してもよい。  $R_2$  は $-OR_1$  と度を形成してもよい。

A は望遠原子とともに 5 ない し 8 員頃を形成するのに必要な余金属原子群を扱わす。

### [発明の具体的領域]

一般式[I]で表わされる化合物について説明する。

一般式 [ I ] において、 R 1 で表わされるアルギル基は炭素散 1 ~ 2 4 の直鎖または分岐類のアルキル路 ( 例えばメチル基、エチル器、イソプロピル基、 t ープチル基、 2 - エチルヘキシル基、ドデシル基、 t ーオクチル基、 ペンジル基等) が好ましい。

R: で表わされるシクロアルキル基は炭素数 5 ~ 2 4 のシクロアルキル基 (例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)が好ましい。

R: で表わされるアルケニル基は炭素数3~ 24のアルケニル基(例えばアリル基、2.4~ ペンテクエニル基等)が好ましい。

R」で表わされるアリール基としては例えばフ

ェニル首、ナフチル基等が挙げられる。

R: で表わされる被素は基としては例えばピリ ジルは、イミダゾリル基、チアゾリル基等が挙げ られる。

Ri で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

R: で表わされる有機炭化水素器としては例えばピシクロ〔2.2.1〕ヘプチル話等が挙げられる。

R: で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基でルボニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基等が挙げられる。

R: で表わされるこれらの各基はさらに置換基を有するものも含み、例えばアルキル基の登換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール番、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル路、ニト

ノ葉を含む)、スルホニル番、ニトロ基、シアノ 番、カルボキシル選等が挙げられるが、これらの うちR2 として好ましいものはハロゲン菓子、ア たキル番、アルキルチオ番、アシルアミノ基、ス ルホンアミド番である。R2 で表わされる基はさ らに登換器を有していているよい。

■ は O ~ 4 の整散を表わすが、好ましくは O ~ 2 である。 ■ が 2 以上のとき、R 2 は肉一であっても異なってもよく、R 2 肉窓で贈を形成してもよい。 またR 2 は − O R 1 と結合してほを形成してもよい。

Aにより形成される5ないし8異点としては、 別えばピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モ ルホリン、ピリジン等が挙げられる。これらの点 はご換紙を有するものも含み、直換紙の例として は、前記したR: で表わされる紙の道換紙の例と は、前記したR: で表わされる紙の道換紙の例と になるのを挙げることができる。

一〇Ri はA、Nーに対して任意の位置にある ことができるが、好ましくはパラ位である。

以下に一般式〔Ⅰ〕で表わされる化合物(以下

口番、シアノ基、アリールスルホニル基、ハロゲン原子、カルボキシル等、アミノ基、アリールアミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル番、アシルオキシ基等が挙げられ、アルキル基以外のRi で表わされる基の型換基としては、上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

本発明の化合物という。)の代表例を示すが、これらに歴史されるものではない。

以下斜白

# 特開昭63-95439 (4)



(32)

# 特開昭63-95439 (5)

# 特開昭63-95439(6)

(121)

ON-OCCH.O-C.H..(t)

(122)

ON-OSO.C..H..

(123)

C...H...-NN-OCCH.O-C.H..(t)

(124)

C...H...-NN-OSO.C..H..

(125)

EC.H...(t)

(127)

NHCOCH.

ON-OCCH.O

NHSO.N(CH.)

(128)

NHCOC.H..(t)

NHSO.N(CH.)

(129)

NHSO.N(CH.)

以下に本発明の化合物の代表的な合成例を示す。合成例1 [例示化合物(1)の合成]

エタノール200cc に炭酸カリウム15.4g と1.4 - ジプロムプタン21.6g を報加し、空遠復伴下、p ーテトラデシルオキシアニリン30.5g を10分で加えた。この反応度を20時間環況した後、過し、エタノールを減圧験去した。これに酢酸エチル200cc を加え水洗を3回行なった。酢酸エチルを減圧験去したのち残渣をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶17.5g を得た。

融点61~62℃

この物質をFDマススペクトル及びNMRで同定したところ例示化合物(1)と関一のものであることが確認された。

合成例 2 [ 例示化合物 ( 1 1 ) の合成]

エタノール 200cc に供置カリウム 15.4g とピス (クロロエチル) エーテル 14.3g を添加し、空温 現件下、D ードデシルオキシアニリン 27.7g を 1 O 分で加えた。この反応波を 2 O 時間環境した 後、認過しエタノールを滅圧除去した。これに計 酸エチル200cc を加え、水洗を3回行なった。酢 酸エチルを減圧除去したのち残壊をカラムクロマ トグラフィーにかけ無色の結晶18.5g を得た。

**融点54~55℃** 

この物質をFDマススペクトル及びNMRで周定したところ例示化合物(11)と周一のものであることが確認された。

本発明においては本発明の化合物を内口が少光 ・ 発展が対称を構成する写真構成器、のりち感光 性経路のある。 は、 のの は、

本発明のハロゲン化量写真感光材料は、例えば

増感、セレン増感法、違元増感法、黄金貨増感法などにより化学増感される。

本発明に用いられるハロゲン化塩乳剤は、写真 業界において、増感色素として知られている色素 を用いて、所望の被長域に光学的に増感できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、カアリ防止剤、延膜剤、可型剤、ラテックス、界面活性剤、色カブリ防止剤、紫外糖吸収剤、マット剤、清剤、帯電防止剤等の醤加剤を任意に用いることができる。

 カラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー 印画紙などであることができるがとりわけカラー 印画紙に適用した場合にその優れた効果が有効に 発展される。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀としては臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、及び塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

本発明に用いられるハロゲン化鑑乳剤は、硫黄

後、目的とする意水性コロイド層中に添加すれば よい。

本現明のハロゲン化量写真感光材料は、当業界で用いられる任意のカラー現象処理を行うことにより色素画像を形成することができる。

### [ 発明の具体的効果]

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、 本発明の化合物を含有する間を有するため、形成 される色素面像の光度率性が非常に高く、特に光 に対する堅牢度が一般に小さいマゼンタ色素画像 の竪牢性を高めることができ、具体的には、光に 対する変色、硬色、未発色部のY-スティンの発 生が良好に防止される効果がある。

#### [発明の具体的実施例]

以下実施例を示して本発明を具体的に説明する。 実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた低安待体上に、ゼラチン(15.0mg/100cm)、下記に示すマゼンタカプラー(1)( 6.0mg/100cm)を2.5-ジーtert-オクチルハイドロキノン( <math>0.8mg

/100cm )と共にクアチルフタレート( 5.0mg/ 100cm )に溶解し乳化分散した後、塩臭化塩乳剤 (臭化温80モル%、塗布塩量 3.8mg/100cm ) と混合し塗布、乾燥して盆料1を排た。

上記試料 1 の連布表に、従来より知られているマゼンタ色素菌像安定化剤である比較化合物(a)、(b)、(c)及び(d)をマゼンタカプラー(1)と等モル最加した他は問様にして、
は料 2、3、4、5を特た。

上記試料1の途布波に、色素画像安定化剤として本発明の化合物のうち、例示化合物(1)、(11)、(51)、(53)、(59)をカプラー(1)と等モル抵加した他は四様にして、試料6、7、8、9及び10を排た。

以下会社

### 比较化合物(a)

### 比较化合物(b)

[如理工程]

発色環像

# 比较化合物(c)

### 比较化合物(d)

A TANK

上記で得た試料を常弦に従って光学機を通して 背光後、次の工程で処理を行った。

近是温度

3 3 T

近理時間

3 9 3 0 19

													_		_	_	
漂白定	*						3	3	T				1	分	3	0	b
*	抚						3	3	T				3	分			
佬	*				5	0	~	8	0	T			2	分			
各组理	觀	ŋ	戌	Ħ	u	×	ፑ	ŋ	Ä	ŋ	で	8	ð				
〔 発色	聧	•	波	1													
ベンタ	r	7	N	<b>_</b>	-	N										1 2	al
クェチ	Ü	ン	1	り	J	-	N									10	rê
炭酸力	IJ	ゥ	۵													2 \$	9
臭化ナ	۲	ij	ゥ	۵											0	. 6	g
無水亜			t	۲	IJ	ゥ	4								2	. 0	g
<b>ヒドロ</b>	<b>‡</b>	シ	r	7	3	ン			•						2	. 5	g
N - I	Ŧ	r	_	N	-	β	-	×	9	ン	ス	N	ホ	ン			
フミド	I	チ	N	-	3	-	X	チ	N	-	4	-					
アミノ	7	=	IJ	ン			垣								4	. 5	g
水を加	<b>え</b>	τ	1	2	۲	L		N	a	0	Н	ĸ	£	ŋ	þ	Н	10.2
<b>に 33 数</b>																	

第 1 表

# [混白定者提]

チオ項菓アンモニウム	120 9
メタ重亜装置ナトリウム	15 g
無水亜硫酸ナトリウム	3 g
EDTA 第2袋アンモニウム塩	65 g

水を加えて10とし、 9Hを 6.7~ 6.8に調整。 上紀で処理された試料1~10を確度計(小西 六写真工乗機式会社製KD-7R型)を用いて適 度を以下の条件で測定した。

上記各班提賞試算をキセノンフェードメーターに10日間照射し、色素面像の耐光性と未発色をあのマセンを調べた。具体的には、テストのマセンタ色素面像部分の環度を1.0としたのでは変化(M 程度変化)、及び白地部分の環度を発生の環度変化(Y ースティン)を調べた。符られた結果を第1表に示す。



M W	2 # <b>1</b> 2	M程度實化	Y - スティン
89	安定化剂		
1	-	- 0.77	+ 0.32
2	比较化合物(4)	- 0.51	+ 0.30
3	比较化合物(5)	- 0.45	+ 0.22
4	比较化合物 (c)	- 0.42	+ 0.28
5	比较化合物(4)	- 0.53	+ 0.33
• 6	例示化合物 ( 1)	- 0.16	+ 0.06
• 1	房示化合物 (11)	- 0.14	+ 0.05
• 8	供示化合物(51)	- 0.20	+ 0.07
. 9	供示化合物(53)	- 0.14	+ 0.06
•10	得示化合物(59)	- 0.16	+ 0.05

(• は本見明の試料)

第1表から明らかなように本発明の化合物を使用して作成された試料6~10は、従来知られている色素画色安定化剤を使用した場合に比べて、 光による色素画色の変色や顔色が小さく、また未発色のY~ステインも小さいことがわかる。

#### 実施男2

ポリエチレンで両面ラミネートした城支持体上に、下記の各層を支持体制から順次強殺し、多色用ハロゲン化整写実感光材料を作成し、試料11を併た。

第1階:胃感性ハロゲン化蝦乳消磨

イエローカプラーとしてαーピパロイルーαー(2.4ージオキソー1ーペンジルイミダソリジンー3ーイル)ー2ークロロー5ー〔アー(2.4ージー (ーアミルフェノキシ) プチルアミド〕アセトアニリドを 6.8mg/100cg、青感性傷臭化銀乳剤(臭化鶏85モル%含剤)を競に換算して 3.2mg/100cg、ジプチルフタレートを 3.5mg/100cg、及びゼラチンを13.5mg/100cgの進布付置となるように強殺した。

### 第2篇:中国是

2.5-ジーローオクチルハイドロキノンを 0.5mg/100cg、ジプチルフタレートを 0.5mg/ 100cg 及びゼラチンを 9.0mg/100cg となるよう に簡単した。

据3層:緑感性ハロゲン化級乳剤理

前記マゼンタカプラー(1)を 3.5mg/100cm 、 経療性臭化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を設に 換算して 2.5mg/100cm 、ジプチルフタレートを 3.0mg/100cm 及びゼラチンを12.0mg/100cm と なるように複数した。

第4章:中間聲

常外権吸収剤の2-(2-ヒドロキシー3-sec - アチルー5- t - アチルフェニル) ペンソトリアソールを 0.7mg/100cg 、 ジーアチルフタレートを 6.0mg/100cg 、 2 、5-ジーt - オクチルハイドロキノンを 0.5mg/100cg 及びゼラチンを12.0mg/100cg となるように独設した。

第5回:赤螺性ハロゲン化銀乳用層 シアンカプラーとして 2 ー 【αー(2 . 4 -ジ

# 特開昭63-95439 (11)

第2表

- t-ベンチルフェノキシ)アタンアミド )- 4 。 . 6 - ジクロロー 5 - エチルフェノールを 4.2mg/ 100cg 、 未感性過臭化過乳剤(臭化器 80モル% 含有)を退に換算して 3.0mg/100cg 、 トリクレジルフェスフェートを 3.5mg/100cg 及びゼラチンを 11.5mg/100cg となるように塗設した。

第6回:是理路

ゼラチンを 8.0mg/100cm となるように強設した。

上記試料11において、第3間に本発明の化合物を第2表に示すような割合で最加し、重層試料 12~試料20を作成し、実施例1と問様に露光し、処理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに15日間照射した)を行った。結果を併せて第2表に示した。

以系统自

MM	色素菌素	<b>数加量</b>	マゼンタ色素養像
番号	安定化解	(モル%/カプラー)	耐光残存率(%)
11	-	-	23
•12	別示化合物(1)	50	53
•13	例示化合物(1)	100	ស
•14	例示化合物(1)	150	81
•15	開示化合物 (11)	50	57
•16	例示化合物(11)	100	68
-17	例示化合物 (11)	150	85
-18	明示化合物 (53)	50	56
-19	例示化合物 (53)	100	66
-20	例示化合物 (53)	150	83

(\* は本発明の試料)

実施例 - 3

実施例 - 2 の試料 1 3 における本発明の化合物 (1)を(12)、(13)、(15)、(23)、(25)、(27)、(56)、(68)、(94)、(98)、(111)(113)、(121)、(126)、(127)にそれぞれ置換えて周標な試料を作成し、実施例 - 2 と関係に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の褪色が振めて小さく全体のカラー写真材料としてのカラーパランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の化合物が有効に作用していることがわかった。

特許出職人 小西六写真工集後式会社 答為 代 理 人 弁理士 市之画 宫夫 <sup>122</sup> 第1頁の統含
⑤Int\_Cl.4 鋭別記号 庁内整理番号
// C 07 D 211/14 6761-4C
251/04 283/00 7330-4C
295/08 A-6742-4C
295/10 Z-6742-4C
295/12 A-6742-4C
295/12 A-6742-4C
295/14 A-6742-4C
311/04 6971-4C
311/58 6971-4C
319/18 7822-4C

手 終 初 正 知 (自乳) ng n 63 年 1 月 08 日

特許庁長官 小川 邦夫殿

13.6

1. 事件の表示

昭和61年特許顧 第240228月

2. 雅明の名称

色素面像の光盛率性が改良されたハロダン 化銀写異感光材料

3. 補正をする君

63 1.

事件との関係 特許出顧人 「デージン 住所 東京都新電区西新電1丁目26番2号 名称 (127) コニカ株式会社

化农田路位

コニカ株式会社

(明和62年12月11日秋にて 等で

一括名称变更腐塑出资)

4. 代理人 〒 102

住所 東京都千代四区人及北4丁目1番1号 九段一口坂ビル電話263-9524

氏名 (7614) 弁理士 市之間 宫夫

5、 額正の対象

明相四の「3、発明の詳細な説明」の四

6. 福正の内容

(1) 明確自動25頁、母妹行例示化合物( 129) の役に下記化合物を追加する。

(131)

(132)

(2) 切機当前27頁、前4日の「離点54~ 55℃」を融点「64.5~65℃」と指正する。

X F